

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-25132

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	4/20		C 0 3 C	4/20
	3/091			3/091
G 0 9 F	9/30	3 1 0	G 0 9 F	9/30
				3 1 0

## 審査請求 未請求 請求項の致2 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平8-199636	(71)出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(22)出願日	平成8年(1996)7月9日	(72)発明者	中 淳 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】無アルカリガラス及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】清澄剤として $As_2O_3$ や $Sb_2O_3$ を使用せず、しかも泡品位が高く、ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスを製造する方法を提供する。

【解決手段】重量百分率で $SiO_2$  40~70%、 $Al_2O_3$  5~2.5%、 $B_2O_3$  3~2.0%、 $MgO$  0~10%、 $CaO$  0~10%、 $BaO$  0~30%、 $SrO$  0~10%、 $ZnO$  0~10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物に、清澄剤として、硫酸塩を $SO_3$ 換算で0.005~1.0重量%、及び塩化物を $Cl_2$ 換算で0.01~2.0重量%添加する。その後、これらを溶融、成形する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で  $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  3~20%、 $\text{MgO}$  0~10%、 $\text{CaO}$  0~15%、 $\text{BaO}$  0~30%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{SO}_3$  0.001~0.03%、 $\text{Cl}_2$  0.005~1.0%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 重量百分率で  $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  3~20%、 $\text{MgO}$  0~10%、 $\text{CaO}$  0~15%、 $\text{BaO}$  0~30%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を、溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、清澄剤として、硫酸塩を  $\text{SO}_3$  換算で 0.005~1.0 重量%、及び塩化物を  $\text{Cl}_2$  換算で 0.01~2.0 重量%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、高い泡品位が要求される。

【0003】 このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号において  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{BaO}$  系の無アルカリガラスを提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記したような無アルカリガラスは、アルカリ金属成分を含有しないために溶融温度が高い。それゆえ清澄剤として高温で分解して多量に清澄ガスを発生する  $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を必須成分として添加しなければ、泡品位に優れたガラスを得ることは困難である。

【0005】 しかしながら  $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は毒劇物物質であり、ガラスの製造工程や、廃ガラスの処理時に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0006】 本発明の目的は、清澄剤として  $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を使用せず、しかも泡品位が高く、ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

2

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤として硫酸塩と塩化物を併用することによって上記目的が達成できることを見いだし、本発明として提案するものである。

【0008】 即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率で  $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  3~20%、 $\text{MgO}$  0~10%、 $\text{CaO}$  0~15%、 $\text{BaO}$  0~30%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、 $\text{SO}_3$  0.001~0.03%、 $\text{Cl}_2$  0.005~1.0%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0009】 また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率で  $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  3~20%、 $\text{MgO}$  0~10%、 $\text{CaO}$  0~15%、 $\text{BaO}$  0~30%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、清澄剤として、硫酸塩を  $\text{SO}_3$  換算で 0.005~1.0 重量%、及び塩化物を  $\text{Cl}_2$  換算で 0.01~2.0 重量%添加することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】  $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  と同様に高温度（約1200~1600°C）で清澄ガスを発生するものとして、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$  等の硫酸塩が知られているがこれらは  $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に比べると発生ガス量が少なく、清澄力が劣る。十分な量の清澄ガスを発生させるためには硫酸塩を多量に添加しなければならないが、一般に無アルカリガラスは  $\text{SO}_3$  の溶解度が低いため、清澄工程後の仕上搅拌工程や成型工程時に  $\text{SO}_2$  ガスの再発泡が起こり泡品位が低下してしまう。

【0011】 本発明においては、硫酸塩とともに塩化物を使用することにより、塩化物が高温で分解、揮発して清澄ガスを発生するとともに、硫酸塩の分解を促進して  $\text{SO}_2$  ガスの発生量を増大させる結果、非常に高い清澄効果が得られると同時に、ガラス中に残存する  $\text{SO}_3$  の量を減少させる結果、 $\text{SO}_2$  ガスの再発泡が起らなくなる。

【0012】 次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【0013】 まず、上記組成のガラスとなるように、ガラス原料調合物を用意する。ガラス組成をこのように限定する理由を以下に述べる。

【0014】  $\text{SiO}_2$  はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は 40~70% である。 $\text{SiO}_2$  が 40% より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなってしまい、耐熱性が悪くなり、70% より多いと高

温粘度が大きくなつて溶融性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出しやすくなる。 $Al_2O_3$  はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は、5~25%である。 $Al_2O_3$  が5%より少ないと失透温度が著しく上昇し、ガラス中に失透が生じやすくなり、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下しガラス基板表面に白濁が生じやすくなる。 $B_2O_3$  は融剤として働き、粘性を下げ溶融を容易にする成分であり、その含有量は3~20%である。 $B_2O_3$  が3%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。 $MgO$  は歪点を下げずに高温粘度を下げ、ガラスの溶融を容易にする成分であり、その含有量は0~10%である。 $MgO$  が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $CaO$  も $MgO$  と同様の働きをし、その含有量は0~15%である。 $CaO$  が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $BaO$  はガラスの耐薬品性を向上させるとともに、失透性を改善する成分であり、その含有量は0~30%である。 $BaO$  が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 $SrO$  は $BaO$  と同様の効果の成分であり、その含有量は0~10%である。 $SrO$  が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 $ZnO$  は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに、失透性を改善する成分であり、その含有量は0~10%である。 $ZnO$  が10%より多い逆にガラスが失透しやすくなるとともに、歪点が低下し耐熱性が得られなくなる。なおアルカリ土類酸化物の含量が5%より少ないと、高温粘度が高くなり溶融性が悪化するとともに、ガラスが失透しやすくなり、30%より多いと耐熱性および耐酸性が悪くなり好ましくない。また上記成分の他に、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$  等を含量で5%まで添加することができる。

【0015】また清澄剤として、硫酸塩及び塩化物を用意する。硫酸塩としては $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$  等が、塩化物としては $BaCl_2$ 、 $CaCl_2$  等が使用できる。

【0016】次にガラス原料調合物に、清澄剤として硫酸塩と塩化物を添加する。硫酸塩及び塩化物の添加量は、 $SO_3$  換算で0.005~1.0重量%、及び $Cl^-$  換算で0.01~2.0重量%である。その理由は、硫酸塩が $SO_3$  換算で0.005%より少ないと清澄効果が小さく、1.0%より多いとガラス中の残存量が多くなり、再発泡してしまう。また塩化物が $Cl^-$  換算で0.01%より少ないと硫酸塩の分解を促進する効果がなく、1.0%より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなる。

【0017】続いて、調合したガラス原料を溶融する。このとき、硫酸塩と塩化物の働きによって多量の清澄ガスが発生し、ガラス中の泡が除去される。またこれによってガラス中の $SO_3$  の溶存量が大幅に低下する。

【0018】その後、溶融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途としては、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の公知の方法を用いることができる。

【0019】このようにして、重量百分率で $SiO_2$  40~70%、 $Al_2O_3$  5~25%、 $B_2O_3$  3~20%、 $MgO$  0~10%、 $CaO$  0~15%、 $BaO$  0~30%、 $SrO$  0~10%、 $ZnO$  0~10%、 $SO_3$  0.001~0.03%、 $Cl^-$  0.005~1.0%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0021】(実施例1) 表1及び表2は、硫酸塩及び塩化物の効果を示したものであり、試料aは従来法の $As_2O_3$  を用いた方法、試料bは試料aから $As_2O_3$  を除いた方法、試料c及びdは $As_2O_3$  の代わりに $BaSO_4$  を添加した方法、試料eは $As_2O_3$  の代わりに $BaCl_2$  を添加した方法、試料f~jは $As_2O_3$  の代わりに $BaSO_4$  と $BaCl_2$  を添加した本発明の製造方法を示している。

【0022】

【表1】

5

6

試料		a	b	c	d	e
ガラス原料調合物組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SO <sub>3</sub>	—	—	0.3	1.2	—
	Cl <sub>2</sub>	—	—	—	—	0.3
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	—	—	—	—
泡品 位	清澄性	○	×	△	○	△
	再発泡性	○	—	○	×	○

【0023】

\* \* 【表2】

試料		f	g	h	i	j
ガラス原料調合物組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SO <sub>3</sub>	0.01	0.1	0.3	0.5	0.8
	Cl <sub>2</sub>	1.2	0.8	0.3	0.6	1.6
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
泡品 位	清澄性	○	○	○	○	○
	再発泡性	○	○	○	○	○

【0024】各試料は次のようにして調製した。

【0025】表の組成を有するガラス原料調合物になるようにガラス原料を調合し、電気炉にて所定の溶融条件で溶融し清澄性及び再発泡性を評価した。結果を表1に示す。なお、表中のガラス原料調合物組成は、各成分の酸化物換算の値で示してある。

【0026】表1及び表2から明らかに、従来法(試料a)からAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除いた試料bのガラスは清澄性が著しく悪化した。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにBaSO<sub>4</sub>を

※4 を少量添加した試料cは再発泡がなかったものの清澄性が悪かった。またBaSO<sub>4</sub>を多量添加した試料dは清澄性が良好であったものの、再発泡が著しかった。一方、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにBaCl<sub>2</sub>を用いた試料eは再発泡がなかったものの、清澄性が悪化した。一方、BaSO<sub>4</sub>及びBaCl<sub>2</sub>を併用した試料f～jのガラスは、清澄性、再発泡性ともに良好であり、泡品位が試料aと同等であった。

【0027】なお清澄性は、ガラス原料を1550°Cで

1時間溶融した溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を越えるものを×、101~1000個のものを△、100個以下のものを○で評価した。

【0028】また再発泡性は、清澄剤を含む試料a、c~jについて、次のようにして評価した。まずガラス原料を1550°Cで16時間溶融して完全に泡を消失させた。続いて坩堝上部よりガラス融液中に白金製のスターを挿入し、20rpmで10分間攪拌した後、スターを抜いた。

\*マークを引き抜いた。その後、溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡を観察した。評価は、泡があるものを×、泡がないものを○とした。

【0029】(実施例2)表3は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例(試料No.1~5)を示している。

【0030】

【表3】

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	60.0	55.7	53.7	62.2	63.4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	11.0	20.0	19.0	21.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	9.0	11.0	8.5	8.5
	MgO	4.0	—	—	5.0	0.5
	CaO	1.0	5.0	3.0	—	7.0
	BaO	6.0	13.2	2.5	1.0	0.5
	SrO	3.5	6.0	9.5	1.0	0.5
	ZnO	1.0	1.0	—	3.0	—
泡品位	SO <sub>3</sub> (硫酸塩)	0.007 (0.5)	0.005 (0.3)	0.003 (0.01)	0.009 (0.1)	0.012 (0.8)
	Cl <sub>2</sub> (塩化物)	0.3 (0.6)	0.1 (0.2)	0.6 (1.2)	0.4 (0.8)	0.8 (1.5)
歪点(°C)	669	623	674	670	719	
耐塩酸性	○	○	○	○	○	
耐バッファードフッ酸性	○	○	○	○	○	

【0031】各試料は次のようにして調製した。

【0032】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、更に硫酸塩(BaSO<sub>4</sub>)と塩化物(BaCl<sub>2</sub>)を添加した後、実施例1と同様にして清澄性及び再発泡性を評価した。またこれらのガラス原料を電気炉にて1550~1600°Cで16~24時間溶融し、成型して試料を得た。

【0033】このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を表3に示す。なお、表中には添加した硫酸塩と塩化物の量をSO<sub>3</sub>およびCl<sub>2</sub>換算で併記した。

【0034】表3から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、また再発泡は起らなかった。しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【0035】なお耐熱性は、歪点をASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸約50

40  
※性について各試料を80°Cに保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。よって評価した。また耐バッファードフッ酸性は、各試料を20°Cに保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバッファードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価した。ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤として硫酸塩及び塩化物を併用するため、清澄性及び再発泡性に優れ、泡品位に優れた無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0037】また、本発明の無アルカリガラスは、As

(6)

特開平10-25132

9

$Sb_2O_3$  や  $SnO_3$  を含有しないために環境上好ましい  
ものである。しかも従来品と同等の泡品位と耐熱性、耐

10

薬品性を有しております、特にディスプレイ用透明ガラス基  
板として好適である。